



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Sara Cepić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

**HALOGENSKA VEZA U TEKUĆIM  
KRISTALIMA**

**Završni rad**

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: Doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Zagreb, 2018.



Datum predaje prve verzije Završnog rada:

3. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: Doc. dr. sc. Dominik Cinčić

Potpis:



# Sadržaj

<b>§ SAŽETAK.....</b>	<b>VII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Halogenska veza .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. Definicija halogenske veze.....	1
1.1.2. Glavna obilježja halogenske veze .....	2
<b>1.2. Tekući kristali.....</b>	<b>3</b>
1.2.1. Općenito o tekućim kristalima .....	3
1.2.2. Fizikalna i kemijska obilježja tekućih kristala .....	4
1.2.3. Vrste tekućih kristala .....	5
1.2.4. Analiza mezofaza.....	8
1.2.5. Primjena tekućih kristala .....	9
<b>§ 2. HALOGENSKA VEZA U TEKUĆIM KRISTALIMA .....</b>	<b>12</b>
2.1. Načini dobivanja spojeva sa svojstvima tekućih kristala uz pomoć halogenske veze .....	12
2.2. Tekući kristali.....	14
2.3. Ionski tekući kristali .....	16
2.4. Buduća istraživanja na polju tekućih kristala.....	17
<b>§ 3. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>18</b>
<b>§ 4. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>19</b>



## § Sažetak

Iako su otkriveni prije više od 120 godina, potencijal tekućih kristala u industriji i tehnologiji uočen je tek 1970-ih kad je počela njihova primjena u LCD monitorima. Fluidnost tekućih kristala, uz istovremenu uređenost molekula, ključ su njihove bogate primjene. I danas su mnoga istraživanja supramolekulskih i sintetskih kemičara usmjerena prema sintezi novih materijala koji posjeduju fazu tekućih kristala te poboljšavanju njihovih svojstava. Relativno *nedavno* otkriće mogućnosti halogenskih veza, kao *novih* nekovalentnih interakcija, potaknulo je brojna istraživanja na tom području. Otkrivena je raznovrsna paleta novih oblika supramolekula koje pri određenoj temperaturi prelaze u tekući kristal. Prvi tekući kristali temeljeni na halogenskim vezama sintetizirani su početkom 2000-tih godina pomoću supramolekulskih polimera, a već 2004. godine napravljeno je proširenje na termotropne komplekse malih molekula. Većina tekućih kristala s halogenskom vezom dobivena je iz alkoksistilbazola\* i uobičajenih donora halogenske veze.<sup>1</sup>

Visoka usmjerenost i prilagodljivost halogenske veze pokazala se izuzetno korisnom u proizvodnji fotoosjetljivih materijala. Molekule koje sadrže azobenzenski prsten pod utjecajem svjetla mijenjaju oblik iz *trans* izomera u *cis* izomer, mijenjajući i svoja svojstva. Njihovim povezivanjem s molekulama halogena u supramolekule, dobiven je prvi fotoosjetljivi tekući kristal. Pri tome, za razliku od drugih tipova simulacije, svjetlo ne zahtijeva fizički kontakt pa ne dolazi do mehaničkog oštećenja mezofaze.<sup>2</sup>

Uvođenjem ionskih vrsta u konstrukciju tekućih kristala, ostvarene su brojne dodatne mogućnosti. Poboljšana je ionska vodljivost koja ima važnu primjenu u molekularnoj elektronici i uređajima za pohranu energije.<sup>2</sup> Ionski tekući kristali mogu se dobiti iz 1-alkil-3-metilimidazol jodida i jodoperfluorooktana (ili jodoperfluorodekana) u omjeru 1:2.

\*stilbazol je 1-metil-4-stirilpiridin. Organske soli stilbazola su nelinearni optički kristali





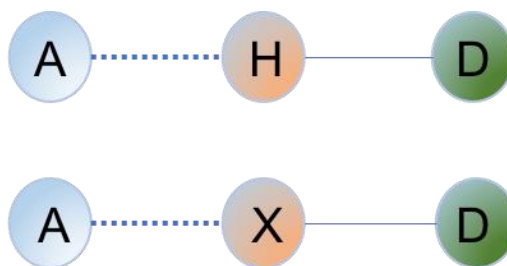
## § 1. UVOD

### 1.1. Halogenska veza

#### 1.1.1. Definicija halogenske veze

Poznato je da se halogenima zbog njihove visoke elektronegativnosti pripisuje velika elektronska gustoća, pa mogu djelovati kao elektron donori, odnosno nukleofili. Međutim, kada je halogeni atom kovalentno vezan na drugi atom, ta elektronska gustoća nije jednoliko raspodijeljena. Postoji područje velike elektronske gustoće i negativnog elektrostatskog potencijala okomit na kovalentnu vezu te regija manje elektronske gustoće (pozitivnijeg elektrostatskog potencijala) koja se naziva  $\sigma$ -šupljina. Područje manje elektronske gustoće može stvarati privlačnu interakciju s područjima koja su bogata elektronima, zbog čega se halogen ponaša kao elektrofil. Dakle, halogenska veza je nekovalentna privlačna interakcija između elektrofilnog halogenog atoma koji je Lewisova kiselina i nukleofila koji je Lewisova baza.<sup>3</sup>

Među prvim molekulskim kompleksima s halogenskom vezom smatra se  $I_2 \cdots NH_3$  kojeg je pripremio Jean-Jacques Colin 1814. godine. Do točne molekulske strukture došlo se tek 50 godina kasnije kad je Frederick Guthrie priredio čisti kompleks. Priroda te veze nije bila poznata sve do Mullikenovog otkrića interakcija prijenosa naboja tijekom 1950-ih i Hasselovog otkrića pojave ponašanja atoma halogena kao elektrofila (za što je 1969. godine dobio Nobelovu nagradu). Naziv halogenska veza uveden je tek 1978. godine, a intenzivno se počela proučavati sredinom 1990-ih kad je uočena sličnost s vodikovom vezom. U halogenskoj, kao i u vodikovoj vezi, postoji elektron donor bogat elektronima i elektron akceptor. U vodikovoj vezi atom vodika ima ulogu elektron akceptora (elektrofila) koji prihvaća elektrone iz područja velike elektronske gustoće, a u halogenskoj vezi je to atom halogenog elementa.<sup>4</sup>



**Slika 1.** Shematski prikaz vodikove (gore) i halogenske (dolje) veze. X-D je donor halogenske veze (X je elektrofil), a A je akceptor halogenske veze (donor elektronske gustoće, nukleofil). Prijenosom elektrona iz područja velike elektronske gustoće u područje siromašnije elektronima, dolazi do nekovalentne interakcije između vodika (ili halogenog elementa) i A, a istovremeno slabi kovalentna veze između vodika (ili halogena) i D

### 1.1.2. Glavna obilježja halogenske veze

Glavne značajke halogenske veze su : prilagodljivost jakosti veze, usmjerenost u prostoru i hidrofobnost veze. Halogenska veza je usmjerena u prostoru, što znači da diktira strukturu materijala (sklona je tvoriti kutove  $D-X\cdots A$  od  $180^\circ$ ).<sup>5</sup> Usmjerenost je posljedica pozicije  $\sigma$ -rupe točno na „kapi“ halogenog atoma. Kratke i jake halogenske veze imaju veću usmjerenost nego one duge i slabije. Linearnost također opada smanjivanjem polarizabilnosti donora halogenske veze. Ovo svojstvo joj u nekim područjima daje znatnu prednost pred vodikovim vezama, ponajviše slabim, koje su bitno manje usmjerene.<sup>3</sup>

Još jedno važno svojstvo je mogućnost prilagođavanja jakosti veze po potrebi. Halogeni koji mogu sudjelovati u halogenoj vezi kao donori halogenske veze su : jod, brom i klor. Jod stvara najjače interakcije, a jakost opada navedenim redoslijedom sve do klora koji je jako slab donor. Ovakav poredak objašnjava se pomoću pozitivnog karaktera  $\sigma$ -šupljine koji raste s polarizabilnošću, a pada s elektronegativnošću atoma halogena.<sup>3</sup> Halogenska veza je jača ako je halogen povezan s elektronegativnim atomom (npr. dihalogeni  $F_2$ ,  $Cl_2$ , ...). Prisutnost jakog elektron-odvlačećeg dijela povećava  $\sigma$ -šupljinu na donoru halogenske veze uzrokujući jaču halogensku vezu. Efekt se pojačava približavanjem elektron-odvlačećeg dijela atomu halogena.<sup>3</sup> Mijenjanje  $sp$  hibridizacije ugljikovog atoma na koji je vezan donor halogenske veze također je jedan od načina na koji se može utjecati na jakost veze. Uočen je redoslijed smanjivanja jakosti veze prema redoslijedu  $sp > sp^2 > sp^3$ .<sup>3</sup> Jakost halogenske veze može se kretati od 10 kJ/mol (za slabe  $Cl\cdots N$  interakcije) do 180 kJ/mol (za jake  $I_2\cdots I^-$  interakcije). Zanimljiva je činjenica da, zbog privlačne prirode veze, udaljenost između donora i akceptora

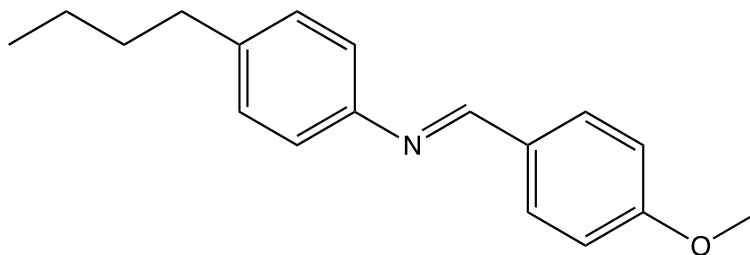
iznosi bitno manje od zbroja van der Waalsovih radijusa (u pravilu od 10 do 30 % kraće). Jakosti veze također pridonosi što manja udaljenost između halogena i Lewisove baze (akceptora halogene veze). Za razliku od hidrofilne vodikove veze, halogenska veza je hidrofobna. Hidrofobnost atoma halogenih elemenata u mnogim je slučajevima korisno svojstvo (primjerice u lijekovima pomaže pri prolasku supstance kroz hidrofobnu membranu stanice).

Zbog ovakvih svojstava halogenska se veza pokazala izuzetno obećavajućom u brojnim segmentima. Ima široku primjenu u kemiji materijala, kristalnom inženjerstvu, supramolekulskoj kemiji, kemiji tekućih kristala itd.

## 1.2. Tekući kristali

### 1.2.1. *Općenito o tekućim kristalima*

Tekuće kristale je otkrio austrijski botaničar i kemičar, Friedrich Reinitzer 1888. godine proučavajući derivate kolesterola. Uočio je da kolesteril benzoat ima dvije točke taljenja i da je taj fenomen reverzibilan. Prva temperatura taljenja bila je pri 145,5 °C, a druga pri 178,5 °C. Uz pomoć fizičara Lehmana i von Zepharovicha došao je do zaključka da je tekuća međufaza kristalna. Daljnjim eksperimentima utvrdio je da tvar reflektira cirkularno polarizirano zračenje te ima mogućnost rotacije smjera polarizacije svjetlosti. Istraživanja su nastavili Lehmann, a poslije njega Vorländer.<sup>6</sup> Nakon prve međunarodne konferencije na temu tekućih kristala 1965. godine, istraživanja su se počela razvijati u smjeru praktične primjene ovih materijala. Početak razvoja ideje primjene tekućih kristala u monitorima započeo je kad je Richard Williams primijenio električno polje na tankom sloju nematične faze i uočio pojavu pravilnog uzorka (Williamsove domene). Problem je bio taj što je tekući kristal postojao samo pri 125 °C. No par godina kasnije Hans Kelker sintetizirao je tvar koja pri sobnoj temperaturi postoji u nematičnoj fazi, MBBA (Slika 2). Danas je to jedna od najpopularnijih molekula u istraživanjima tekućih kristala.<sup>6</sup>

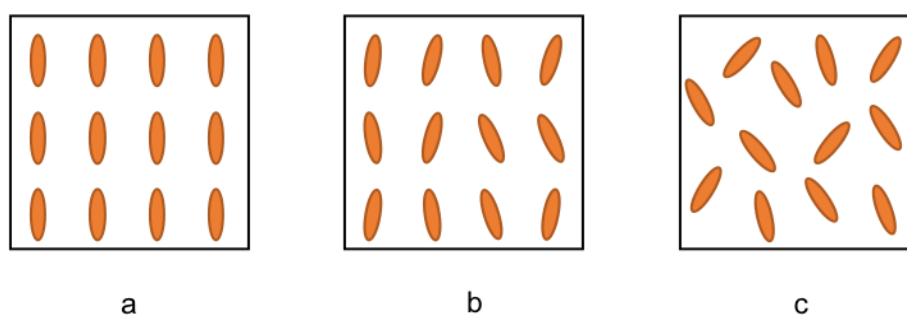


**Slika 2.** Molekula MBBA, *N*-(4-metoksibenziliden)-4-butilanilin

Tekući kristali nisu samo kreirani u laboratoriju, već su i široko rasprostranjeni u prirodi. Primjerice, postoje u mineralima poput vanadijevog(V) oksida, ali i u živim organizmima kao komponente proteina i staničnih membrana. Primjer tekućih kristala u svakodnevnici su mjehurići sapunice.<sup>7</sup>

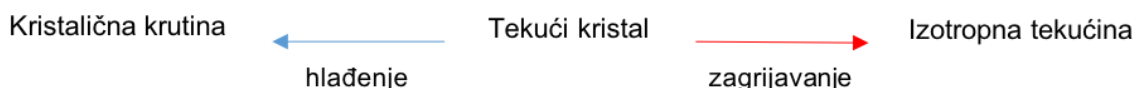
#### 1.2.2. Fizikalna i kemijska obilježja tekućih kristala

Tekući kristali su tvari u agregacijskom stanju između tekućeg i krutog. Takvo stanje se još naziva mezofazom ili mezomornim stanjem. Imaju pravilno razmještene molekule kao u krutoj fazi, ali se mogu kretati poput tekućine jer tanki slojevi s poprečno orijentiranim molekulama mogu kliziti jedan preko drugoga. Razlike u položajima molekula u krutini, tekućem kristali u tekućini prikazane su na Slici 3.



**Slika 3.** Prikaz položaja i orijentacije molekula: a) krutina; b) tekući kristal; c) tekućina

Povišenjem temperature do tališta, kruti kristal prvo prelazi u tekući koji potom postaje izotropna tekućina (tekućina kojoj su sva fizičko-mehanička svojstva jednaka u svakoj točki i svim smjerovima). Reakcija je reverzibilna, tj. snižavanjem temperature ponovno kristaliziraju kruti kristali (Slika 4.).



**Slika 4.** Shematski prikaz reverzibilnog procesa hlađenja i zagrijavanja tekućeg kristala

Različite faze tekućih kristala mogu se razlikovati na temelju različitih optičkih svojstava. Uz polarizirano svjetlo, pomoću mikroskopa su vidljive različite teksture s kontrastnim područjima koja odgovaraju domenama s molekulama tekućih kristala orijentiranim u određenim smjerovima. Unutar domene molekule su visoko uređene. Sferne molekule imaju još jednu dodatnu prijelaznu fazu između izotropne tekućine i krutog kristala, tzv. „kubični plastični kristal“.<sup>7</sup> Ova faza je trodimenzionalna s pravilnim prostornim razmještajem molekula koje imaju veću rotacijsku slobodu, tj. molekule imaju fiksiran centar mase, ali se slobodno rotiraju. Ovakvo ponašanje je uočeno kod: metana, ugljikovog tetraklorida, kamfora i posebno ugljikovog tetrabromida. Također postoje i heksagonski plastični kristali kod, primjerice, viših alkana (poput  $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ ).

### 1.2.3. Vrste tekućih kristala

Tekući kristali se mogu podijeliti na: termotropne, liotropne i metalotropne. Podjela termotropnih tekućih kristala po molekulskoj masi prikazana je na Slici 7.

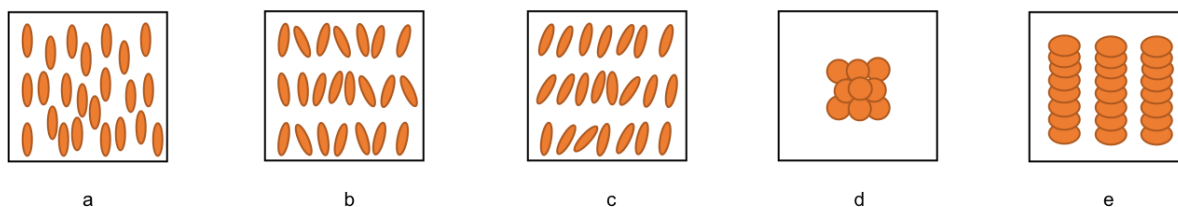
Po molekulskoj strukturi mogu biti: diskotični, kalamitni (štapićasti) i sanidični (letvasti).

Po fazi mogu se podijeliti na (Slika 5.):

- kubičnu (micele tvore kubičnu strukturu)
- stupoliku (diskotične molekule se slažu u kolone)
- nematičnu (molekule nisu prostorno uređene ali sve pokazuju u istom smjeru). Podvrsta je kolesterična faza (zavijena struktura) koja se još naziva i kiralnom nematičnom fazom.

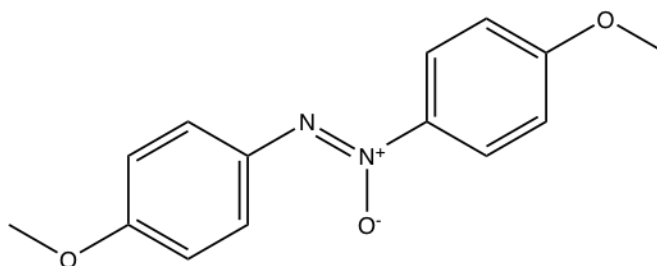
- smektičnu (molekule uglavnom imaju istu orijentaciju kao i kod nematične faze, ali formiraju ravnine).<sup>7</sup>

Podjela tekućih kristala po raznim aspektima vidljiva je u Tablici 1.

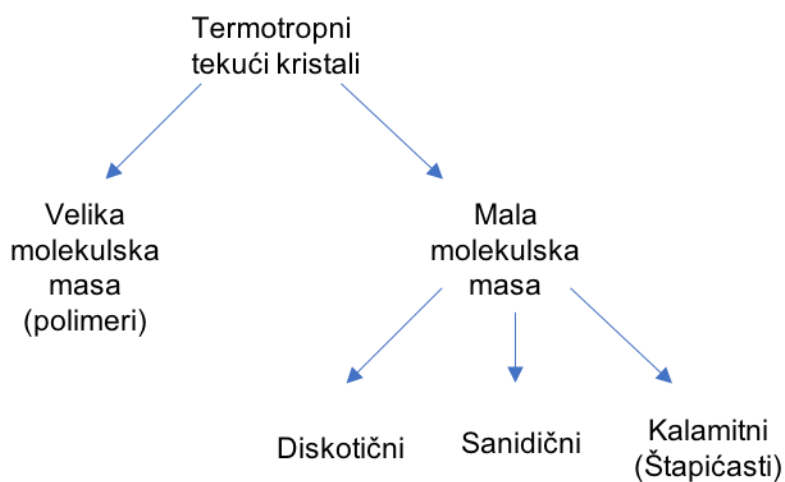


**Slika 5.** Prostorni položaj i orijentacija molekula u osnovnim fazama tekućih kristala: a) nematična; b) smektična A; c) smektična C; d) kubična; e) stupolika.

Termotropni tekući kristali pojavljuju se u području određene temperature. Poznati primjer ove vrste je 4,4'-azoksianisol (Slika 6).



**Slika 6.** Primjer molekule koja tvori termotropni tekući kristal, 4,4'-azoksianisol



**Slika 7.** Shematski prikaz podjele termotropnih tekućih kristala

Tablica 1. Podjela tekućih kristala po uvjetima pri kojima postoje, po fazi i po molekulskoj strukturi

Podjela tekućih kristala		
Po uvjetima pri kojima postoje	Po fazi	Po molekulskoj strukturi
Termotropni	Kubična	Diskotični
Liotropni	Stupolika	Kalamitni (štapićasti)
Metalotropni	Nematična (podvrsta je kolesterična)	Sanidični (letvasti)
	Smektična	

Liotropni tekući kristali postoje samo u smjesama otapala i tvari relativno visoke polarnosti. Uvjet za postojanje ovakve smjese je jaka interakcija između polarne tvari i molekula otapala. Osim o temperaturi, svojstva smjese ovise i o koncentraciji :

- pri niskoj koncentraciji tvari molekule su nasumično dispergirane
- pri većoj koncentraciji molekule tvore micele i vezikule koje su slobodne u otopini
- pri najvećoj koncentraciji molekule se pravilno grupiraju.

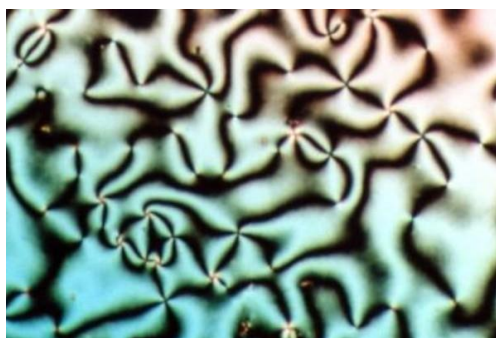
Najpoznatiji primjer je smjesa vode i deterdženta ili sapuna (bazičnog *n*-alkanoata).<sup>7</sup> Bazični alkanoati mogu postojati u formi termotropnih i liotropnih tekućih kristala. Takve tvari nazivaju se amfotropnima.

Metalotropni tekući kristali sastoje se od organskih, ali i anorganskih molekula, a kristalno-tekuća svojstva pokazuju ovisno o temperaturi, koncentraciji i omjeru organskih i anorganskih komponenata<sup>6</sup> (primjer je  $\text{ZnCl}_2$ ).

#### 1.2.4. Analiza mezofaza

Faze tekućih kristala mogu se razlikovati po svojim optičkim svojstvima, pri čemu se najčešće koriste dvije metode za analizu tipa faze kod tekućih kristala.

Prva metoda je termalna optička mikroskopija kod koje se uzorak stavi između dva polarizatora, a potom grije i hladi. Izotropna faza pri tome ostaje tamna (jer ne utječe znatno na polarizaciju svjetlosti), a kristal i tekući kristal polariziraju svjetlost na jedinstven način, što se očituje svjetlinom i gradacijom boje.



**Slika 8.** Prikaz tekture nematične faze<sup>6</sup>

Druga metoda analize tipa faze kod tekućih kristala je diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) koja omogućuje točno određivanje faznih prijelaza i odgovarajućih entalpija. Uzorak se grije uz preciznu promjenu temperature u vremenu. Tijekom faznih prijelaza mijenja se toplinski tok potreban za održavanje brzine hlađenja ili grijanja. Pomoću ove promjene tumače se razne faze. Kod DSC analize liotropnih kristala potrebno je mijenjati njihovu koncentraciju.<sup>6</sup>

Također se primjenjuje polarizacijska optička mikroskopija (POM) koja koristi polariziranu svjetlost za proučavanje mikrotekture materijala. Postoje dva načina na koja se može snimati: način tamnog polja i način svijetlog polja (Slika 9.). U načinu tamnog polja kristali su bijele, a amorfni dijelovi tamno žute ili smečkaste boje. U načinu svijetlog polja kristalni dijelovi su tamni (jer je interakcija sa svjetlom destruktivna), a amorfni dijelovi su i dalje žuto smečkaste boje.<sup>8</sup>





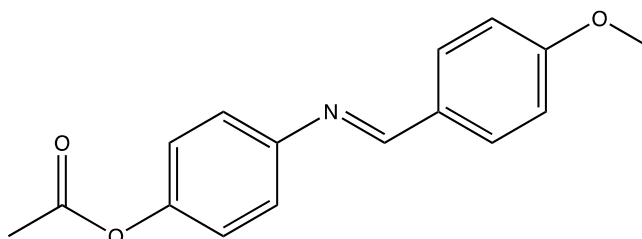
**Slika 9.** a) Snimanje načinom tamnog polja (Kessler 2012), b) snimanje načinom svijetlog polja (Kessler 2012)<sup>8</sup>

#### 1.2.5. Primjena tekućih kristala

Najraširenija primjena tekućih kristala je u LCD monitorima kalkulatora, prijenosnih računala, televizora, mobilnih telefona i sl. U takvim uređajima se tekući kristali nalaze između dviju staklenih ploča s elektrodama smještenim ispred reflektirajuće površine. S vanjske strane stakla nalazi se polarizator. S unutarnje strane jednog stakla je tanki sloj tranzistora, a s unutarnje strane drugog stakla je filter za boju.

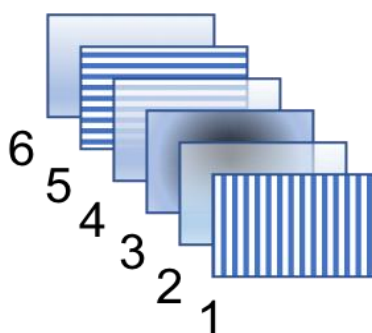
Bogatu primjenu tekući kristali mogu zahvaliti permanentnim električnim dipolima čija je orijentacija u prostoru određena orijentacijom molekula. Promjena optičkih svojstava tekućih kristala omogućena je preko vanjskog električnog polja koje utječe na njihovu unutrašnju uređenost. Ovisno o prisutnosti električne struje, tekući kristali se orijentiraju tako da u kombinaciji s polarizatorom propuštaju ili ne propuštaju svjetlost. Svjetlost iz pozadine također je regulirana prolaskom kroz filter za boju.

Neke tvari s izduženim molekulama u određenom temperaturnom području tvore nematični kristal. Jedna od takvih tvari je anisiliden-p-aminofenilacetat (APAPA) koji postaje nematični tekući kristal u temperaturnom području od 80° C do 103 °C. Iznad 103 °C tvar se ponaša kao obična tekućina. Čak i izdužene molekule, koje inače nemaju svojstva tekućih kristala, pomiješane s nematičnim tekućim kristalom pokazuju unutrašnju uređenost i osobine poput molekula tekućeg kristala.



**Slika 10.** Molekulska struktura anisiliden-p-aminofenilacetata (APAPA)

Bitno svojstvo ovakvih tvari je da je električni dipolni moment usmjeren okomito na molekulu, a ne uzduž. Ako se djeluje na molekulu APAPA u nematičnoj fazi električnim poljem, dipoli se orijentiraju u smjeru električnog polja, a molekule okomito na to polje. Tako okomito orijentirane molekule čine prepreku gibanju iona iz tekućine prema suprotno nabijenoj elektrodi. Ioni se probijaju kroz molekule i tako im poremete orijentaciju. Na nastalim se poremećajima svjetlost iz vanjskog izvora reflektirana od zrcala raspršuje i materijal postaje neproziran. Kad se električno polje isključi, prekine se kretanje iona prema suprotnoj elektrodi i nema više poremećaja orijentacije molekula te je materijal ponovno proziran. Ovo svojstvo omogućuje brojne načine za vizualni prikaz podataka, a može se poboljšati korištenjem smjese od 10 do 20 različitih komponenata.



**Slika 11.** Struktura LCD monitora (1-vertikalni polarizator; 2,4-staklo s elektrodama; 3-tekući kristal; 5-horizontalni polarizator; 6-reflektirajuća površina)

Osim navedenog, tekući kristali imaju još brojne primjene u tehnologiji i raznim granama industrije. Termotropni kiralni tekući kristali koriste se u termometrima jer ovisno o

temperaturi dolazi do promjene strukture, što se očituje promjenom boje. Slična primjena moguća je pri postupku traženja pogreške na osnovi zagrijavanja u industriji poluvodiča.

Još jedna primjena tekućih kristala je u izradi leća koje same mijenjaju indeks loma ovisno o naponu ili temperaturi.

Smart film s tekućim kristalima, na koje se djeluje električnom strujom, može regulirati propuštanje svjetlosti, što je primjenjivo npr. na prozorima.

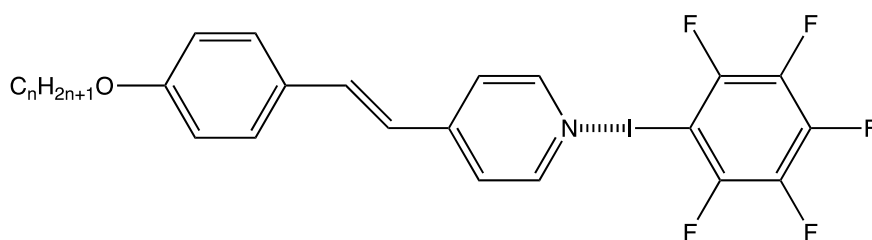
Tekući kristali su također primjenjivi u laserima kao zamjena za reflektirajuću površinu, u temperaturnim senzorima, sportskoj opremi (dobivanje vlakana visoke čvrstoće za izradu skija, reketa, obuće itd.), u kozmetici. Dakle, imaju zaista brojnu i raznovrsnu primjenu.

## § 2. HALOGENSKA VEZA U TEKUĆIM KRISTALIMA

### 2.1. Načini dobivanja spojeva sa svojstvima tekućih kristala uz pomoć halogenske veze

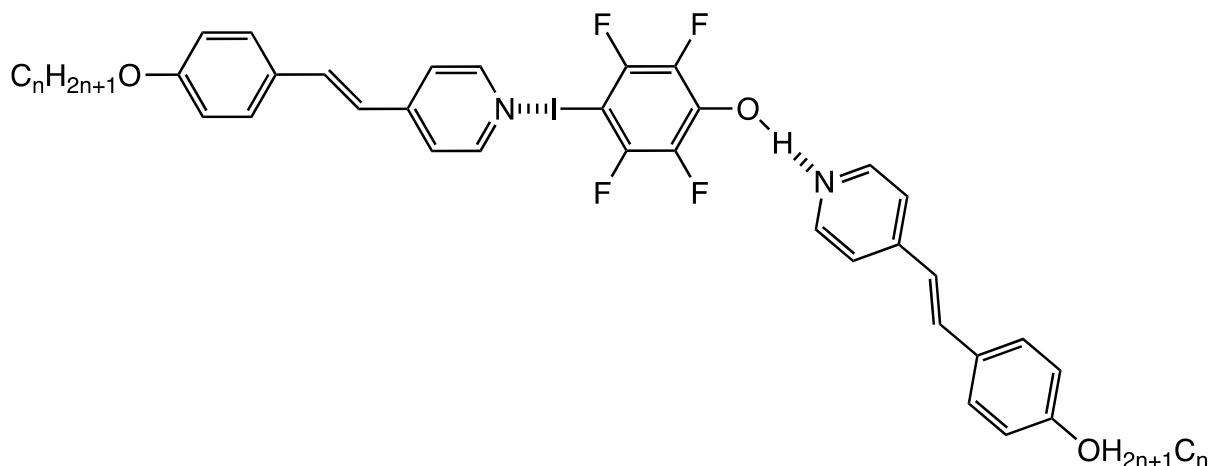
Sve faze tekućih kristala postoje zahvaljujući nekovalentnim interakcijama između molekula. Ponekad se spajanjem dviju komponenata koje pojedinačno nisu dovoljno dugačke da bi tvorile štapičastu molekulu te nemaju svojstva tekućih kristala, dobije štapičasta supramolekula koja se ponaša kao tekući kristal. Obično dvije molekule zajedno drži vrlo čvrsto međusobno djelovanje, ali u ovom slučaju su dovoljne i izrazito slabe specifične nekovalentne interakcije kao vodikova ili halogenska veza. Takvi kompleksi od više komponenata ponašaju se kao jedinstveno tijelo koje ima jednu točku taljenja.

Najbolje su proučeni 4-alkoksistilbazoli povezani halogenskom vezom i to neuobičajene jačine za jodperfluoriranebenzene. Iako zasebno nemaju svojstva tekućih kristala, miješanjem s akiralnim mezogenima (koji imaju svojstva tekućih kristala) inducira se pojava kiralnih mezofaza, zahvaljujući halogenskoj vezi između komponenata. Dugački alkoksi lanci povećavaju stabilnost faze tekućeg kristala.



**Slika 12.** Primjer kompleksa koji sadrži halogensku vezu i ponaša se kao jedinstvena tvar za  $n = 4, 6, 8, 10, 12$

Slični spojevi korišteni su za pripremu polimera koji posjeduju svojstva termotropnih tekućih kristala.<sup>9</sup> U usporedbi sa spojevima vezanim vodikovom vezom, polimeri vezani halogenskom vezom su manje stabilni i temperaturne granice tekućih kristala u nematičnoj fazi su uže.



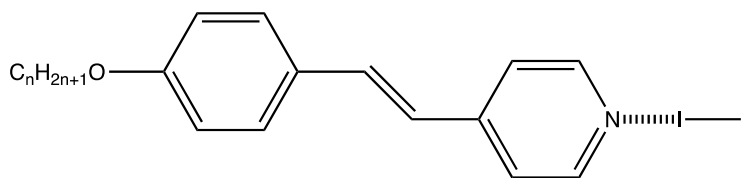
**Slika 13.** Primjer polimerne molekule koja sadrži halogensku vezu ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ )

Takva termička svojstva mogu se protumačiti izrazitom linearnošću halogenske veze i neprisutnošću vodikovih veza  $C-H \cdots O=C$ .<sup>10</sup> Kako u mnogim slučajevima halogenska veza može biti mnogo labilnija od vodikove, teže je dobiti takve jedinstvene kristale. Uz to, vodikova veza je sklonija nelinearnosti kada simetrija to dopušta.

Najčešće se kao halogen koji sudjeluje u halogenskoj vezi koristi jod (uobičajeni donori halogenske veze su jodopentafluorobenzeni). Na ovaj način može se dobiti širok spektar različitih supramolekula različitih oblika i svojstava. Mijenjanjem molekula donora i akceptora mogu se dobiti diskotični ili štapićasti oblici supramolekule. Dodavanjem atoma joda na molekulu akceptora, povećavaju se mogućnosti vezivanja molekule donora. I dalje se mogu vezati u stehiometrijskom omjeru 1:1, ali postoji i varijanta vezivanja dvije molekule donora na jednu molekulu akceptora koja ima dva atoma joda (svaka molekula donora veže se na jedan atom joda). Stehiometrijski omjer u supramolekuli ne mora uvijek biti očit.

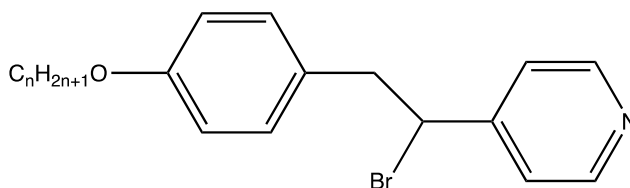
Također se može izmijeniti molekula donora. Primjerice, ako se doda atom kisika, on je jači donor od dušika te će umjesto dušika jod privući kisik i promijenit će se svojstva supramolekule. Prednost ovakvih kristala nad tekućim kristalima koji se sastoje samo od jedne komponente, je povećanje raznolikosti i prilagodljivosti, što vodi ka povećanju funkcionalnosti materijala. Pripravljani su brojni ovakvi spojevi, kompleksi u omjeru 2:1 stilbazola s  $\alpha, \omega$ -dijodoperfluoralkanima, 1,4- i 1,3-dojodotetrafluorobenzenima te 2,3,5,6-tetrafluoro-1-jodofenolom.<sup>11</sup>

Halogenska veza također se javlja u kompleksu alkoksistilbazola i molekule joda. Jod je poznat po formiranju snažne halogenske veze te inducira mezomorfiju (postojanje u obliku tekućeg kristala), kao što ga je atom dušika inducirao u gornjem primjeru.



**Slika 14.** Primjer kompleksa alkoksistilbazola i molekule joda koji sadrži halogensku vezu ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ )

Međutim, pokuša li se na jednak način dobiti kompleks s molekulom broma, dolazi do elektrofilne supstitucije (a ne nastajanja halogenske veze), te nastajanja stilbazolij bromida.



**Slika 15.** Produkt elektrofilne supstitucije ( $n = 4, 6, 8, 10, 12$ )

## 2.2. Tekući kristali

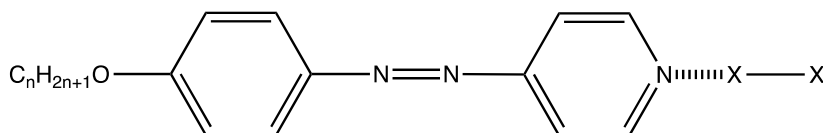
Fotoosjetljivi tekući kristali mogu se pripremiti kombinacijom halogena i azopiridinâ povezanih halogenskom vezom. Takvi materijali pokazuju svojstvo prijelaza faza pod utjecajem UV radijacije i to čak bolje nego analogne molekule vezane vodikovom vezom. Azobenzeni su tipične fotoosjetljive molekule koje pod utjecajem svjetlosti mijenjaju oblik iz *cis* u *trans* izomer ili obrnuto.<sup>12</sup> Kombinacijom fotoosjetljivosti azobenzena s mogućnošću samoorganizacije tekućih kristala, dobiveni su spojevi koji imaju bogatu primjenu u raznim područjima. Istraživanja se razvijaju u dva smjera:

- prvi smjer istraživanja je pokušaj dobivanja prilagodljivih materijala čija bi se svojstva reverzibilno mijenjala ovisno o utjecaju svjetla

- drugi cilj je dobiti stabilnu i kontroliranu promjenu između dvije faze kod materijala podložnih bistabilnoj fotomodulaciji primjenom svjetla određenih valnih duljina.<sup>12</sup>

*Orto* fluorirani azobenzeni pokazuju svojstva bistabilnosti. Derivati azopiridina posjeduju i fotoaktivnost azopiridina i mogućnost samoorganiziranja vezanjem preko piridilne skupine. Tvore vodikovu vezu s organskim kiselinama, ionsku s anorganskim, organske ligande s metalnim ionima i halogensku vezu s halidima.

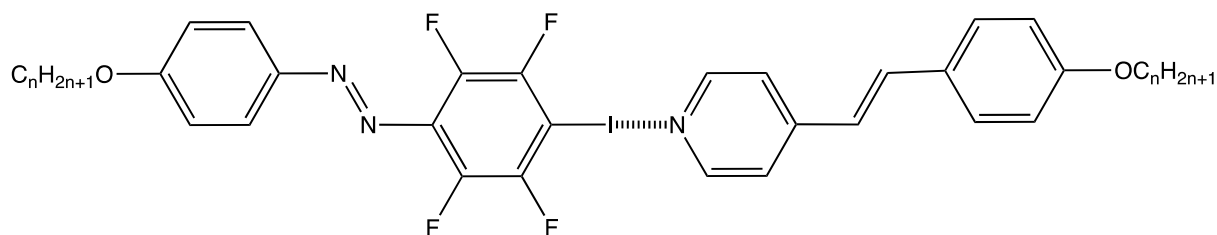
Zanimljivo je da su u ovom slučaju H. Yang i suradnici prvo pripravili tekući kristal temeljen na halogenskim vezama između molekule broma i atoma dušika te nije došlo do elektrofilne supstitucije kao u prethodno opisanom primjeru. Također su pripremljeni i kompleksi s molekulom joda.<sup>5</sup>



**Slika 16.** Kompleks molekule koja čini fotoosjetljive tekuće kristale ( $n = 8, 10, 12, 14$ ;  $X = \text{I}, \text{Br}$ )

Fotoaktivnost spojeva u fazi tekućeg kristala promatrana je pod UV svjetlom *in situ* pomoću POM metode. Prije fotoiradijacije spojevi su u smektičnoj A fazi pri 120 °C. Nakon UV zračenja, vidljiva je samo tamna površina, što indicira prijelaz iz tekućeg kristala u izotropnu fazu. Fazni prijelaz je rezultat fotoizomerizacije azopiridina iz *trans* oblika u *cis*, koji je savijen i destabilizira uređenu fazu tekućeg kristala. Početni oblik je vraćen nakon zračenja vidljivim svjetlom 80 s. Ovaj fotokemijski inducirani prijelaz faza uočen je samo kod spojeva koji sadrže halogensku vezu s jodom, a ne i kod onih s bromom.<sup>5</sup>

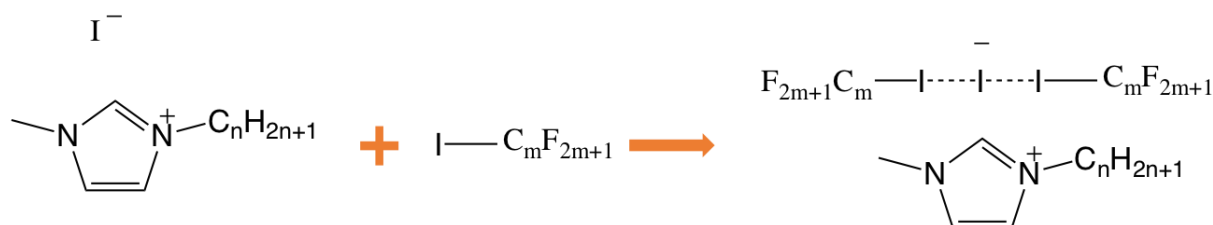
Fluoriranje povećava jakost nekovalentne interakcije s molekulom stilbazola i produžava životni vijek *cis* izomera azobenzenke jedinice. Dovoljno je da udio *cis* izomera u tekućem kristalu bude manji od 4 % i to će potaknuti prijelaz u izotropnu fazu.<sup>12</sup> Fluorirane jedinice lako ulaze u molekule tekućih kristala zbog stabilnosti C-F veze te malog promjera i niske polarizabilnosti atoma fluora što uzrokuje slabe intermolekulske disperzijske interakcije.<sup>13</sup>



Slika 17. Kompleks fluorirane molekule

### 2.3. Ionski tekući kristali

Ionski tekući kristali su na granici između ionske tekućine i tekućih kristala. Predstavljaju vrlo zanimljivo područje za istraživanje halogenske veze jer anioni mogu djelovati kao akceptori halogenske veze. Kao ionska tekućina poznati su spojevi 1-alkil-3-metilimidazol jodidi s različitom duljinom lanca, a kao donori halogenske veze korišteni su jodoperfluorooktan i jodoperfluorodekan (Slika 18.). Omjer soli imidazola i jodoperfluoroalkana iznosi 1:2.<sup>14</sup>



Slika 18. Reaktanti za dobivanje ionskih tekućih kristala ( $n=2,4,6,8,10,12$  ;  $m=8, 10$ ) i dobiveni kompleks koji sadrži halogensku vezu, a ujedno je ionski tekući kristal

U produktu jodidni anion ima ulogu bidentatnog akceptora halogenske veze i veže dva fluorirana lanca te tako nastaje trimerni supramolekulski kompleks.



## 2.4. Buduća istraživanja na polju tekućih kristala

Područje istraživanja tekućih kristala je jako široko i vjerojatno će budućnost donijeti mnoga značajna otkrića. Već se radi na proučavanju kvantnih tekućih kristala u kojima se elektroni ponašaju kao molekule u klasičnim tekućim kristalima. Očekuje se bitan napredak na polju kvantnih računala i visokotemperaturnih supervodiča.<sup>15</sup> Kako tekući kristali odgovaraju na visinu tlaka promjenom svoje strukture, to bi se moglo iskoristiti u humanoidnoj robotici gdje bi se strojevima omogućio „osjećaj“ dodira. Također napreduju istraživanja tekućih kristala u tehnologiji holograma gdje bi se koristili fotoosjetljivi tekući kristali pa više ne bi bilo potrebe za uporabom električnog polja.<sup>16</sup>

U budućnosti će se koristiti i za kodiranje informacija. Pošto ljuskice tekućih kristala selektivno propuštaju svjetlost, mogu formirati jedinstvene uzorke koje zatim očitavaju strojevi. Pomoću tih uzoraka se može upravljati vozilima i robotima u industriji, slično GPS navigaciji. Osim za kodiranje, tekući kristali mogu pomoći u borbi protiv krivotvorina jer su ti mikro-uzorci jedinstveni i nemogući za kopiranje.<sup>17</sup>

## § 3. ZAKLJUČAK

Potencijal tekućih kristala je otvorio brojne smjerove istraživanja na raznim područjima, od sporta i tehnologije do mode. Prošlo je preko 120 godina od njihovog otkrića, a svojstva im još nisu do kraja istražena.

Otkriće halogenske veze dodatno je obogatilo spektar njihovih mogućnosti. Spajaju se dvije molekule koje pojedinačno nemaju svojstva tekućih kristala u jednu komponentu koja pokazuje takva svojstva. Mijenjanjem vrsta i oblika pojedinih molekula, mijenjaju se i svojstva tekućeg kristala. Pripravljene su tekući kristali kod kojih je u halogensku vezu uključen atom joda, a kasnije su dobiveni i s atomom broma.

Fotoosjetljivi tekući kristali se koriste u industriji materijala i raznih senzora, a otkriće ionskih tekućih kristala poboljšalo je svojstva vodljivosti materijala.

Istraživanja tekućih kristala se i dalje nastavlja, što obećava nova otkrića i nove primjene u raznim granama industrije.

## § 4. LITERATURNI IZVORI

1. P. Metrangolo, G. Resnati, *Halogen Bonding II: Impact on Materials Chemistry and Life Sciences*, Springer, Milano, 2015, str. 155-164.
2. M. Saccone, F. F. Palacio, G. Cavallo, V. Dichiarante, M. Virkki, G. Terraneo, A. Priimagi, P. Metrangolo, *Faraday Discuss.* **203** (2017) 407-422.
3. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Rev.* **116** (4) (2016) 2478–2601
4. [https://en.wikipedia.org/wiki/Halogen\\_bond](https://en.wikipedia.org/wiki/Halogen_bond) (datum pristupa 3. srpnja 2018.)
5. Y. Chen, H. Yu, L. Zhang, H. Yang, Y. Lu, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 9647-9649.
6. [https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_crystal#Nematic\\_phase](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal#Nematic_phase) (datum pristupa 3. lipnja 2018.)
7. H. Stegemeyer, Guest Ed., *Liquid Crystals*, Springer, Darmstadt, 1994, str. 3-5.
8. <https://sites.google.com/a/iastate.edu/polarized-optical-microscopy/introduction> (datum pristupa 10. lipnja 2018.)
9. P. Bladon, A. C. Griffin, *Macromolecules* **26** (24) (1993) 6604–10.
10. P. Davidson, *Prog. Polym. Sci.* **21** (1996) 893–950.
11. L. J. McAllister, C. Präsang, J. P.-W. Wong, R. J. Thatcher, A. C. Whitwood, B. Donnio, P. O'Brien, P. B. Karadakov, D. W. Bruce, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 3946-3948.
12. F. Fernandez-Palacio, M. Poutanen, M. Saccone, A. Siiskonen, G. Terraneo, G. Resnati, O. Ikkala, P. Metrangolo, A. Priimagi, *Chem. Mater.* **28** (2016) 8314-8321.
13. P. Kirsch, M. Lenges, A. Ruhl, F. Huber, R. D. Chambers, G. Sandford, *J. Fluor. Chem.* **128** (10) (2017) 1221-1226.
14. G. Cavallo, D. W. Bruce, G. Terraneo, G. Resnati, P. Metrangolo, *J. Vis. Exp.* (133) (2018) 55636
15. <https://phys.org/news/2017-04-quantum-liquid-crystals-role-future.html> (datum pristupa 15. rujna 2018.)
16. X. Li, C. P. Chen, H. Gao, Z. He, Y. Xiong, H. Li, W. Hu, *J. Displ. Technol.* 10(6) (2014.) 438-443
17. M. Schwartz, G. Lenzini, Y. Geng, P. B. Rønne, P. Y. A. Ryan, J. P. F. Lagerwall, *Adv. Mater.* 30 (30) (2018) 1707382